

Natanson Władysław

O prawie zgodności termodynamicznej - rkp.

O prawie zgodności termodynamicznéj.

Przez

Władysława Natansona.[1]

§ 1. W termodynamicznéj teoryi stanów materyi należy odróżniać twierdzenia ogólne, niezależne od szczególnéj postaci równania charakterystycznego, — od wniosków, które z kształtem tego równania są związane. W teoryi van der Waalsa[2] np. mniéj doniosłem wydaje ~~nam~~ się samo równanie, utworzone przez tego uczonego, i szczególne, płynące ztąd wzory, — niż poznanie ~~te~~ prawdy, iż istnieje ogólne, po za stan gazowy rozciągające się równanie charakterystyczne, które zawiera w sobie prawa ilościowe dla szeregu zjawisk, jakie w ciele uważanem mogą nastąpić. "Równanie charakterystyczne (ciała) wyraża więc pewien ogół jego własności, i wiemy dzisiaj, jak z danego równania własności te można wyczytać.

Zrozumienie téj prawdy pozwala ocenić doniosłość twierdzenia, które van der Waals wygłosił w roku 1880.[3] Nazwijmy stosunki: ciśnienia jakiegokolwiek do ciśnienia krytycznego ciała uważanego; objętości jakiejkolwiek do objętości krytycznéj (dla jednostki masy); temperatury bezwzględnéj jakiejkolwiek do temperatury bezwzględnéj krytycznéj — ciśnieniami, objętościami, temperaturami właściwemi lub specyficznemi. Twierdzenie van der Waalsa orzeka, że wszystkie ciała przyrody mają równania charakterystyczne, wyrażone w zmiennych specyficznych, jednakowe. Własność taką równań charakterystycznych nazwijmy podobieństwem lub zgodnością termodynamiczną a samo prawo (które będziemy się starali uogólnić) — prawem zgodności termodynamicznéj.

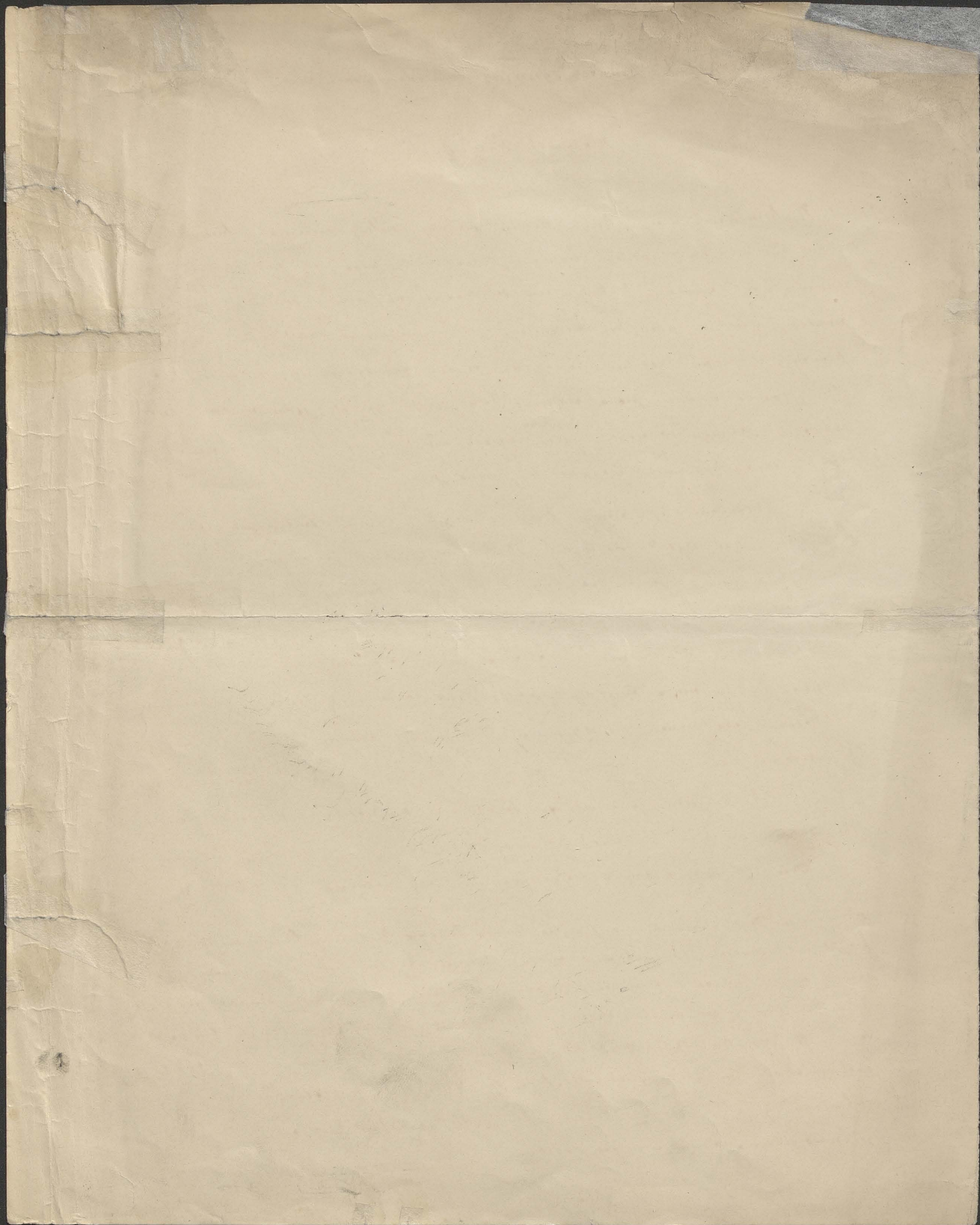
Z poprzednio przytoczonego twierdzenia o znaczeniu równania charakterystycznego wynika, iż prawo zgodności (powinno się również rozciągać do wszystkich termodynamicznych własności materyi) jeśli dla równań charakterystycznych jest ważne,

---

1) Po odczycie, wygłoszonym przez autora, na Walnem Zebraniu tegorocznem Oddziału Krakowskiego Tow. przyrodników polskich im. Kopernika, Redakcya Kosmosu wyraziła życzenie pomieszczenia w tem czasopiśmie ogólnego rzutu oka na ogół rozumowań i rachunków, ogłoszonych przez autora w przedmiocie prawa zgodności termodynamicznéj. Podano tu zatem główne wyniki, wyłożone i objaśnione już poprzednio: w Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, tom CIX, 1889; we Wstępie do fizyki teoretycznéj, Warszawa, 1890, §§ 104–107; w Rozprawach Akademii Umiejętności, Wydz. Mat. Przyr., tom XXIII, 1891; w Zeitschrift für physik. Chemie, tom IX, 1892.

2) Continuiteit etc. Leyda, 1873; tłom. niem. Rotha, 1881; angielskie Threlfalla i Adaira, 1890.

3) Onderzoekingen etc. Amsterdam, 1880.



Zapytujemy teraz: jakie możemy podać dowody prawdziwości tak ogólnego i tak ważnego twierdzenia? Van der Waals poprzestał na ~~[illegible]~~ okazaniu, że prawo zgodności termodynamicznej wynika z owego szczególnego równania charakterystycznego, którem posługiwał się we wszystkich swoich badaniach, które też nosi jego imię. 1) Lecz, jakkolwiek, z punktu widzenia historyi nauki, z czcią powinniśmy mówić o usługach, jakie równanie to oddało, — przecież nie możemy już dzisiaj powątpiewać o tem, że nie jest ono niczem innem, jak przybliżonym wzorem. Nie wynika ono również ze ścisłych pojęć o budowie materyi na mocy rozumowań ściśle dynamicznych.[2] A zatem nieprodobna byłoby uważać prawa zgodności termodynamicznej za uzasadnione, gdyby ~~nie~~ miało ono innej podstawy, prócz tej tylko, iż wynika z równania van der Waalsa.

W roku 1889-ym usiłowałem sprawdzić bezpośrednio pierwotne twierdzenie van der Waalsa, nie wchodząc zupełnie w rozstrząsanie istotnej postaci równania charakterystycznego. Porównałem dwutlenek węgla, etylen, bezwodnik siarkawy, ~~[illegible]~~ ~~[illegible]~~tlenek azotu. Dzięki badaniom Cailleteta i Mathiasa znamy dla tych gazów objętości krytyczne; dzięki Andrewsowi, van der Waalsowi, Olszewskiemu, Janssenowi — znamy pozostałe elementy krytyczne; dzięki Rothowi i Janssenowi — znamy ~~ich~~ ściśliwości. Zbudowałem linie izotermiczne, odpowiadające, dla wybranych czterech gazów, jednakowym temperaturom specyficznym; a mianowicie, bądź bezpośrednio na zasadzie spostrzeżeń, bądź też za pomocą interpolacyi graficznej na liniach izometrycznych lub izopiestycznych, rozciągających się z obu stron temperatury istotnej, którą chciemy wyznaczyć. Według prawa zgodności, zależność pomiędzy ~~t~~ ciśnieniami a objętościami właściwemi powinna być, na tych czterech izotermach, jednakowa. Tak też jest istotnie (por. Comptes Rendus, 1889, oraz „Wstęp do Fiz. teor.", str. 302-307.)

---

1) Równanie van der Waalsa ma postać

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = Rt,$$

gdzie p, v, t — oznaczają ciśnienie, objętość jednostki masy i temperaturę bezwzględną, zaś a, b, R — stałe. Niechaj p_c, v_c, t_c dotyczą stanu krytycznego. Mamy

$$a = 3 p_c v_c^2 \quad ; \quad b = \frac{1}{3} v_c \quad ; \quad R = \frac{8}{3} \frac{p_c v_c}{t_c}$$; zatem, jeśli założymy:

$$\pi = \frac{p}{p_c} \quad ; \quad \omega = \frac{v}{v_c} \quad ; \quad \tau = \frac{t}{t_c}$$; otrzymamy:

$$\left(\pi + \frac{3}{\omega^2}\right)(3\omega - 1) = 8\tau,$$ gdzie nie pozostało nic, co byłoby zależnem od własności ciała.

2) Por. Tait, Trans. Roy. Soc. Ed., 36, II. 257 1891. Również Kosmos, 1888; Wied. Annalen, XXXIII, 1888; Philosophical Magazine, March, 1892.

Na zasadzie niektórych nowszych badań nad ściśliwością gazów (przedewszystkiem Amagata i Witkowskiego) możnaby powtórzyć podobny rachunek dla innych ciał, lub rozszerzyć granice dawniejszego rachunku. Lecz i dzisiaj jeszcze znamy ściśliwość i elementy krytyczne (jednocześnie) dla nader nieznacznej tylko liczby ciał; nadto zaś znamy wartości elementów krytycznych, zwłaszcza zaś objętości krytycznych, zaledwie w przybliżeniu. Bezpośrednie sprawdzenie prawa zgodności termodynamicznej, w tej postaci, jaką podał van der Waals, natrafia zatem (dla wielu ciał) na wielkie trudności. Lecz można temu prawu nadać kształt inny, ogólniejszy, pod którym może być łatwiej porównane z wynikami doświadczeń; w tym celu należy najprzód rozważyć i sprawdzić specyalne twierdzenia, które wynikają z prawa ogólnego, następnie zaś wprowadzić twierdzenia te do samego prawa.

§ 2. Wiadomo np., dzięki odkryciu Maxwella[1] (dokonanemu również przez Clausiusa i Plancka), że z równania charakterystycznego wynika, na mocy pewnego ogólnego warunku, niezależnego od natury ciała, zależność pomiędzy ciśnieniem pary, pozostającej w równowadze ze swą cieczą, a temperaturą. Na mocy zatem prawa zgodności termodynamicznej, zależność ta, wyrażona w zmiennych specyficznych, powinna stawać się jednakową dla wszystkich ciał. W swych „Onderzoekingen" van der Waals przekonał się, że eter, chlorek etylu, bezwodnik siarkawy i bezwodnik węglany czynią zadosyć temu twierdzeniu. We „Wstępie do Fizyki teoretycznej" przytoczyłem kilka dalszych przykładów; lecz należałoby

---

1) Oznaczając przez P ciśnienie nasycenia, przez w i W objętości graniczne nasycenia dla cieczy i pary, mamy

$$P = \frac{Rt}{w-b} - \frac{a}{w^2} \quad \text{oraz} \quad P = \frac{Rt}{W-b} - \frac{a}{W^2};$$

oraz według prawa Maxwella–Clausiusa–Plancka:

$$P(W-w) = \int_w^W p\,dv = Rt \log\left(\frac{W-b}{w-b}\right) + a\left(\frac{1}{W} - \frac{1}{w}\right).$$

Wprowadźmy zmienne specyficzne

$$\Pi = P/p_c \;; \quad \Omega = W/v_c \;; \quad \omega = w/v_c \;;$$ otrzymamy

$$\Pi = \frac{8\tau}{3\omega-1} - \frac{3}{\omega^2} \;; \quad \Pi = \frac{8\tau}{3\Omega-1} - \frac{3}{\Omega^2} \;;$$

$$\Pi(\Omega-\omega) = \frac{8}{3}\tau \log\left(\frac{3\Omega-1}{3\omega-1}\right) + 3\left(\frac{1}{\Omega} - \frac{1}{\omega}\right)$$

Wyłączając Ω i ω otrzymalibyśmy związek pomiędzy Π a τ jednakowy dla wszelkich ciał. Według terminologii Ramsaya i Younga byłaby to krzywa ortometryczna w zmiennych specyficznych.

pragnąć, ażeby tak ważne twierdzenie zostało poddane możliwie wyczerpującemu sprawdzeniu; ażeby przebieg krzywej wspólnej (specyficznych ciśnień nasycenia) został wyznaczony dokładnie, jeśli krzywa ta rzeczywiście istnieje. Możnaby wówczas wybierać na tej zasadzie najprawdopodobniejsze wartości temperatur i ciśnień krytycznych dla ciał, które pod tym względem niedostatecznie ~~[illegible]~~ są zbadane.

Drugi przykład podobny mamy[1] na krzywych ortobarycznych, według terminologii Ramsaya i Younga, czyli na liniach, wyrażających związek pomiędzy objętościami granicznemi nasycenia cieczy i pary a temperaturą. Według prawa Maxwella i prawa zgodności termodynamicznej krzywe te powinny podobnież w zmiennych specyficznych stawać się jednakowemi dla wszystkich ciał. Ponieważ, jak zobaczymy w dalszym ciągu, możemy dzisiaj stosować prawo zgodności do dziedziny roztworów w tej jedynie szczególnej postaci, przeto w pracy, w której prawo zgodności starałem się rozciągnąć i do tej dziedziny (Rozprawy Ak. Um., Wydz. Mat. Przyr., XXIII, 1891) przytoczyłem szczegółowiej kilka linij ortobarycznych; tak np. dla bezwodnika węglanego i tlenku azotu na zasadzie pomiarów Cailleteta i Mathiasa, dla eteru etylowego na zasadzie pomiarów bądź Ramsaya i Younga, bądź też Battellego, dla alkoholu etylowego i alkoholu metylowego na zasadzie pomiarów Ramsaya i Younga. Krzywe specyficzne zgadzają się ze sobą tylko w przybliżeniu; lecz (przekonałem się) za pomocą osobnego rachunku, iż jedynie niepewność danych, dotyczących objętości krytycznych, jest przyczyną różnic pomiędzy pojedynczemi liniami. Albowiem wzajemne stosunki pomiędzy objętościami granicznemi (lub gęstościami granicznemi) rozmaitych ciał są jednakowe, jak być powinno, dla wszelkich wartości temperatur specyficznych jednakowych.

Trzeciego przykładu dostarcza twierdzenie, znalezione przez Wróblewskiego[2]. Według Wróblewskiego, pomiędzy temperaturą każdej izotermy a ciśnieniem, odpowiadającem na tej izotermie, najmniejszości iloczynu ciśnienia przez objętość, zachodzi zależność, która w zmiennych specyficznych staje się jednakową dla wszelkich ciał. Odsyłając czytelnika, (co do szczegółowego rozbioru tego twierdzenia, do pośmiertnej rozprawy Wróblewskiego), zauważymy, iż twierdzenie Wróblewskiego można wyprowadzić bez

1) Według równania van der Waalsa wyrazem analitycznym krzywej ortobarycznej byłby układ równań

$$\frac{1}{3}\log\left(\frac{3\Omega-1}{3\omega-1}\right) = (\Omega-\omega)\,\frac{\omega(3\Omega-1)+\Omega(3\omega-1)}{(\Omega+\omega)(3\Omega-1)(3\omega-1)};$$

$$8\tau = \frac{1}{\omega^2\Omega^2}(\Omega+\omega)(3\Omega-1)(3\omega-1)$$

2) Sitzungsberichte d. Wien. Akademie, tom 97, IIa, 1321. (1888)

trudności[1] z równania van der Waalsa; co się tem tłumaczyć powinno, iż prawdziwe równanie charakterystyczne, choćby różniło się zupełnie co do kształtu od równania van der Waalsa, musi mieć z niem własność wspólną czynienia zadość prawu zgodności termodynamicznej.

Nowsze badania prof. Witkowskiego[2] nad ściśliwością powietrza, sięgające aż do niskich temperatur, potwierdziły prawo Wróblewskiego w zadawalającym stopniu przybliżenia.

§ 3. Wprowadzamy obecnie nowe pojęcie: pojęcie elementów charakterystycznych. Wszelkie wartości ciśnienia, objętości i temperatury, które mają własność doprowadzania równań charakterystycznych do postaci jednakowej dla rozmaitych ciał, gdy jako jednostki ciśnienia, objętości i temperatury zostają użyte, będziemy nazywali elementami charakterystycznemi. Elementy krytyczne są przeto w pierwszym rzędzie charakterystycznemi elementami; lecz, prócz krytycznych, istnieje oczywiście nieskończona liczba innych elementów charakterystycznych. Z przytoczonych wyżej twierdzeń wnosimy np., że możemy obrać elementy charakterystyczne w sposób następujący: za temperatury charakterystyczne obieramy jakiekolwiek temperatury, proporcjonalne odpowiednio do krytycznych; za ciśnienia i objętości charakterystyczne obieramy ciśnienia par i objętości graniczne nasycenia par lub cieczy, związane z obranemi temperaturami. W ten ~~[illegible]~~ sposób porównałem np. (C. R. 1889 lub Rozpr., 306) ściśliwość bezwodnika węglanego przy 49,5° ze ściśliwością bezwodnika siarkawego przy 183,2°. Zupełnie podobnie możemy obrać jakiekolwiek temperatury, odpowiednio proporcjonalne do krytycznych, ciśnienia odpowiadające najmniejszości iloczynu ciśnienia przez objętość przy tych temperaturach,

---

1) Tworząc pochodne $\partial(pv)/\partial v$ oraz $\partial p/\partial v$ z równania van der Waalsa, przekonamy się, że iloczyn pv przechodzi przez najmniejszość, gdy ciśnienie wynosi

$$p = \frac{a}{b^2}(1-x)(2x-1)$$

gdzie

$$x = \sqrt{bRt/a}\,.$$

Takiem jest przeto równanie krzywej Wróblewskiego. Wprowadzając zmienne specyficzne

$$\wp = \frac{p}{p_c} \quad \text{oraz} \quad \tau = \frac{t}{t_c}$$

otrzymamy równanie

$$\wp = 27(1-x)(2x-1)$$

gdzie $x = \sqrt{\frac{8}{27}\tau}$, jednakowe dla wszystkich ciał.

2) Rozprawy Ak. Um. Wydz. Mat.-Przyr., XXIII, 378. (1891.)

wreszcie objętości, przywiązane do tych temperatur i ciśnień, — za nowe elementy charakterystyczne. Tą drogą porównałem (l. c.) krzywe ściśliwości dla bezwodnika węglanego i etylenu, zasadzając się na rozległych pomiarach Amagata. Tą drogą również porównałem ze sobą dwie linie izopiestyczne dla tych samych dwu gazów. Prawo zgodności sprawdza się tu w zupełności.

Lecz możemy iść jeszcze dalej: możemy oprzeć się, przy wyborze elementów charakterystycznych, na ogólnem naszem twierdzeniu o zgodności równań charakterystycznych, podobnie jak opieraliśmy się przed chwilą na szczególniejszych twierdzeniach van der Waalsa oraz Wróblewskiego. Przypuśćmy, że dla każdego ciała znamy dwa elementy krytyczne, ~~tak~~ np. temperaturę i ciśnienia krytyczne. Obieramy temperaturę i ciśnienia dowolne, byle proporcyonalne odpowiednio do temperatur i ciśnień krytycznych, oraz objętości, związane z temperaturami i ciśnieniami, jakie obraliśmy, — za nowe elementy charakterystyczne. Również i tego rodzaju przykłady znaleźć można w Comptes Rendus (1889) i w powołanej książce. Jest teraz rzeczą widoczną, że istnieje nieskończony szereg układów charakterystycznych elementów; a układowi krytycznemu nie możemy w nim przyznać wyjątkowego, uprzywilejowanego stanowiska. Jest on jedynie tym wyrazem, przez który weszliśmy do całego szeregu.

Niechaj wolno nam będzie uczynić w tem miejscu ogólniejszą uwagę. Utworzenie skali temperatur bezwzględnej, ogólnej (takiej np., jaką ~~utworzył~~ obmyślił Sir William Thomson) stało się możliwem, gdy, dzięki zasadzie Carnota, poznano własność ciał materyalnych, która zależy od ich temperatur, lecz jest całkowicie niezawisłą od ich stanu, ich chemicznego składu, jednem słowem, od wszystkich ich pozostałych własności. Podobnież „bezwzględnemi" są zwykłe metody, stosowane do mierzenia ciśnień i objętości: ponieważ zasadzają się one wyłącznie na własnościach ciał dynamicznych i geometrycznych, które od ich właściwości szczególnych nie są zależne. Otóż, jeżeli istnieje rzeczywiście ogólne prawo zgodności termodynamicznej (przyczem pojęcie elementów charakterystycznych wymagałoby może jeszcze dalszego uogólnienia), wówczas będziemy musieli posługiwać się w badaniach naukowych specyficznemi układami miar (np. skalą temperatur specyficzną i t. d.), które tworzyć będziemy dla każdego ciała odrębnie, ~~w nastrzępieniu do~~ stosując się do szczególnych jego właściwości.

Niechaj będzie

$$F(x, y, z, \ldots\ldots, a, b, c, \ldots\ldots) = 0$$

prawem pewnego zjawiska; $x, y, z, \ldots$ oznaczają tu pewne zmienne, zaś $a, b, c, \ldots$ pewne stałe, właściwe uważanemu ciału. Wyróżnienie zmiennych właściwych $x, y, z, \ldots$ i zbadanie kształtu, pod którym wchodzą one do funkcyi F — bywa zazwyczaj przedmiotem badań nau-

kowych. Lecz nasuwa się dalsze pytanie: w jaki sposób związane są stałe $\underline{a}, \underline{b}, \underline{c}, \ldots$ z innemi stałemi $\underline{a}', \underline{b}', \underline{c}', \underline{a}'', \ldots$, które przypisujemy temuż samemu ciału przy badaniu innych szczegółów zjawisk? Pytanie to zawiera w sobie, pomiędzy innemi, zagadnienia t. zw. stechiometryczne. Być może, iż metoda obierania stałych, jaką wskazał nam Van der Waals (1), wprowadzi całą tę gałąź (nauki) na nowe, nieprzewidywane dziś jeszcze tory i kierunki. –

§ 4. Od chwili, gdy van't Hoff wykrył głęboką analogię pomiędzy własnościami materyi w stanie gazowym a własnościami jej w stanie roztworu, można było oczekiwać, że ~~wspomniana w poprzedzającym ustępie~~ zasada van der Waalsa i wynikające z niej twierdzenia rozciągnięte zostaną do dziedziny roztworów.

Krok ten stał się ~~obecnie~~ łatwym do uczynienia i koniecznym, gdy Orme Masson [2]) w nader interesującym odczycie, wygłoszonym w Styczniu ~~r. b.~~ (1891-go roku) przed Stowarzyszeniem Australazyjskiém, wskazał w zachowaniu się pewnych roztworów stosunki, ~~całkiem~~ analogiczne do [illegible] znanych własności stanu nasycenia w równowadze pomiędzy parą a cieczą, jakie po raz pierwszy przez Andrewsa zostały poznane a dokładniéj zbadane przez James Thomsona, van der Waalsa, Maxwella i Clausiusa. Odwołując się do spostrzeżeń Alexejewa [3]), Orme Masson wykazał, że dwa roztwory wzajemne, jakie powstają pomiędzy dwiema cieczami, częściowo rozpuszczalnemi w sobie, znajdują się w równowadze termodynamicznej, zupełnie podobnie, jak ciecz i para w stanie nasycenia; udowodnił, że równowaga dwóch takich wzajemnych roztworów, podobnie jak równowaga pomiędzy cieczą a parą, istnieje do pewnej tylko granicy temperatury, którą przeto nazwał krytyczną; pokazał, jak należy obliczać przebieg linii ortobarycznej dla układu dwóch roztworów wzajemnych, a zbudowawszy taką linię dla układu aniliny i wody, przekonał się o zupełnem jej podobieństwie zewnętrznem do linii ortobarycznej dla alkoholu, w stanie cieczy i pary, zbudowanej według spostrzeżeń Ramsaya i Younga.

1) Przypisek powyżej podany (1)

~~1) Philosophical Transactions of the Royal Society, part I, 1886, p. 135–136, oraz w innych rozprawach, objętych tytułem „On evaporation and dissociation". Krzywą ciśnień nasycenia wypadałoby nazywać, według tej terminologii, liniją ortometryczną lub ortochorą.~~

2) Nature, February 12. 1891. (Vol. XLIII, p. 345). Zeitschrift für physikalische Chemie, Band VII, p. 500, 1891.

3) Wiedemann's Annalen, Band XXVIII, p. 305, 1886.

(1) Można powiedzieć niewątpliwie, iż stałe $\underline{a}, \underline{b}, \underline{c}, \ldots$ w równaniach podobnych jak (20), obierano zazwyczaj dowolnie. Lecz jest rzeczą widoczną, że każdy układ stałych $\underline{a}, \underline{b}, \underline{c}, \ldots$ można zastąpić przez nieskończenie wiele innych układów stałych, odpowiednio utworzonych. Za przykładem Van der Waalsa należy obierać za stałe wartości charakterystyczne $\underline{x_0}, \underline{y_0}, \underline{z_0}, \ldots$ takie, ażeby równanie (jest podobna)

$$F\left(\frac{x}{x_0}, \frac{y}{y_0}, \frac{z}{z_0}, \ldots\ldots\right) = 0$$

stawało się jednakowem dla wszystkich ciał.

Wykrytą przez Orme Massona analogię można uwydatnić obrazowo, i, jak sądzę, dokładnie, wyrażając się w sposób następujący. Uważajmy każde ciało jednorodne za układ, złożony z materyi i z próżni. Powiadamy, że gazy lub pary zachowują się, jak mniej lub więcej rozcieńczone roztwory materyi w próżni; ciecze — jak roztwory próżni w materyi. Równowaga pomiędzy cieczą a parą jest wówczas również równowagą pomiędzy dwoma wzajemnemi roztworami: pomiędzy roztworem materyi w próżni, a roztworem próżni w materyi. Zamiast alkoholu i próżni, jak n. p. w doświadczeniach Ramsaya i Younga, mamy w doświadczeniach Alexejewa anilinę i wodę. Zamiast analogii Orme Massona, mamy tożsamość.

~~4. Treść trzech ustępów następujących wyrazić można krótko w sposób poniżej podany.~~ Zbudowawszy linije ortobaryczne dla wszystkich par cieczy, dla których mogłem odnaleźć spostrzeżenia, potrzebne do rachunku, i odniósłszy każdą linię do jej elementów krytycznych, przekonałem się (Rozpr. Ak. Um. Wydz. M.-P. XXIII, 1891), że linije ortobaryczne specyficzne (t. j. wyrażone we współrzędnych specyficznych), stanowią prawdopodobnie jedną linię wspólną dla wszystkich uważanych roztworów. Zbudowawszy następnie linije ortobaryczne dla zwykłych stanów równowagi pomiędzy cieczą a parą nasyconą, czyli, jak mówimy krócej, linije ortobaryczne dla materyi jednorodnej (§ 2) i wyprowadziwszy z nich podobnież wspólną linię specyficzną, porównałem linię specyficzną materyi w roztworze z linią specyficzną materyi jednorodnej i przekonałem się, ~~że obie te linije są pomiędzy sobą~~ identyczne, o ile przynajmniej wnosić można z nielicznych i niedostatecznie pewnych spostrzeżeń, na których musimy opierać rachunek.[2]

Rozumowania ~~5. Rachunki~~ te z jednej strony rozszerzają obszar zagadnień, do których stosuje się prawo ~~teoryja~~ van der Waalsa ~~o odpowiadających sobie stanach materyi~~; z drugiej zaś potwierdzają domniemanie, według którego ciało w stanie roztworu okazuje pod pewnemi względami własności, dokładnie analogiczne — stosownie do koncentracyi — do własności bądź gazów, bądź par nasyconych i cieczy. Wiadomo, że zjawiska rozpuszczalności niektórych cieczy (np. dietylaminy i wody) zdradzają pewne właściwości odrębne, odbiegające od praw, któremi zajmowaliśmy się w pracy niniejszej; dlatego uogólnianie tych ~~naszych~~ wnioskowań byłoby jeszcze przedwczesnem. Gdy jednak posiadamy, dzięki van't Hoffowi i jego następcom, tyle obiecujące początki nowej teoryi roztworów, należy oczekiwać szybkiego jej rozwoju w niedalekiej przyszłości.

---

1) Pary te są następujące: fenol i woda, alkohol izobutylowy i woda, olejek gorczyczny i siarka, anilina i siarka, anilina i woda.

2) Ponieważ i dla linij, dotyczących roztworów, objętości krytyczne zawsze są wątpliwe, wykonano i tu pewne podobny rachunek, uwzględniający wpływ objętości krytycznych, jak w przypadku linij ortobarycznych płynów jednorodnych.

§ 5. W Lutym r. 1892-go ukazały się trzy prace w przedmiocie, który nas tu zajmował. Young w Philosophical Magazine (Febr., 1892, p. 153) sprawdza na zasadzie własnych spostrzeżeń twierdzenia o zgodności ciśnień nasycenia i objętości granicznych dla szeregu ciał. Mathias w Journal de Physique (Févr., 1892) roztrząsa szczegółowo zgodność linij ortobarycznych w przypadku zwykłym gaz i cieczy. Nareszcie van der Waals (Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam, afdeeling natuurkunde, 27 Februari 1892) zastanawia się nad wytłómaczeniem podanego przez nas twierdzenia, o zgodności linij ortobarycznych dla roztworów wzajemnych, z punktu widzenia teoryi molekularnej mieszanin. –

§ 6. Prawo zgodności termodynamicznej, ustanawiając związek ~~ilo~~ ilościowy pomiędzy szeregami własności ~~i~~ ~~wszystkich znajdujących się w przyrodzie~~ (rozmaitych) ciał, pozwala, z jednej strony, przewidywać własności ciał niedokładnie poznanych, z drugiej zaś ~~prowadzi~~ (jak wiele innych w nauce ogólnej) (prowadzi) do wniosku, iż pomiędzy rozmaitemi rodzajami materyi, jakie znajdujemy w przyrodzie, istnieć musi lub istnieć musiał związek, którego istota pozostaje dla nas dotychczas zupełną zagadką. –

---

1. Nat.
2. Č. Dunik.
3. Sprav. a lit. pop.
4. Vlad. lidé.

